

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

S2 1 PN='JP 72013367'  
?t2/34

2/34/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000867376

WPI Acc No: 1972-27353T/ 197217

Separation of olefin polymers - from organic solvent solns to obtain spherical particles

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEMICAL IND'S (MITS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 72013367	B				197217	B

Priority Applications (No Type Date): JP 6741569 A 19670630

Abstract (Basic): JP 72013367 B

Solid polyolefin such as polyethylene and polypropylene is separated from its soln. in organic solvent such as heptanes, hexanes, cyclohexane etc. as porous globular particles which can be more easily handled than conventional fine powder or filament-like product, by (1) introducing to the polymer soln. inert gas such as N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> etc. to form gas bubbles by which the polymer soln. is divided into intermittent plug flows, (2) passing the resulting flow of polymer soln. through an extended narrow evaporating pipe kept at 90-275 degrees C under pressure below the vapour pressure of the solvent at the operating temp., and (3) ejecting the heated plug flow into a recovery vessel kept under a pressure below that of the evaporator to obtain solid polymer as porous grain and vapour mixture consisting of the solvent and the inert gas which may be reused in the system.

Derwent Class: A17

International Patent Class (Additional): C08F-000/00

?

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

60 Int. Cl. 62 日本分類  
 C 08 f 26(3) B 111  
 B 01 d 26(3) A 51  
       13(7) A 2  
       13(7) B 1

日本国特許庁

◎特許出願公告

暗47-13367

⑩ 特 許 公 報

④公告 昭和47年(1972)4月22日

発明の数 1

(全 6 頁)

1

2

#### ⑤④オレフィン重合体の分離方法

②特 順 昭42-41569  
②出 順 昭42(1967)6月30H  
②亮 明 者 松浦亮

同 東京都大田区南千束町101  
新保卓而

同 東京都世田谷区玉川等々力町1の  
20の3

同 青木源久  
東京都北多摩郡狛江町猪方105

同 小島克己  
横浜市磯子区森町3

同 田辺英勝  
横浜市港北区日吉本町1727の

⑥出願人 三菱化成工業株式会社  
東京都千代田区丸の内2の5の1  
代理人 金原士 木島林

### 図面の簡単な説明

図面は本発明方法を実施するに当つて使用する装置の一例を示す略図である。

## 発明の詳細な説明

本発明はオレフィン重合体の分離方法に係るものである。詳しくは本発明は、オレフィン重合体の有機溶媒溶液(以下重合体溶液と略記する)から固体のオレフィン重合体を分離する方法に係るものである。

オレフィン重合体の製造に際しては、その製造工程中に重合体溶液からオレフィン重合体を固体として分離する工程が必要であるが、オレフィン重合体を所望するような良好な状態で取得することは容易ではなかつた。すなわち、オレフィン重合体の分離方法が適当でないと、得られるオレフィン重合体は微細な粒子を形成したり、あるいは纖維状を形成したりして種々の不都合を生ずる。

一般に微細な粒子となつたオレフィン重合体は、多量の溶媒を含浸し、濾過などの操作による溶媒との分離が極めて困難である。さらに、乾燥、脱グリースなどの操作も容易ではない。一方、纖維状を作成したオレフィン重合体は、重合体自身のからみ合い、装置の閉塞などにより分離操作が極めて困難である。また、このような纖維状のオレフィン重合体は、スラリー輸送あるいは空気コンベヤーやエヤースライドなどの空気輸送の際などにも支障をきたし、取り扱い上好ましくない。

重合体溶液からオレフイン重合体を分離する方法については、上述の欠陥を解決しようとして、従来から多種多様の提案がなされており、大別して水中分散法、稀釈剤冷却法、均一冷却法、液中抽出法、分散蒸発法などの方法が知られている。

これらはそれぞれさらに諸々細区分されるが、何れも前述の種々の欠陥を解決できる工芸的に有利な分離方法としては充分満足するに至っていない。

20 法などによる場合には、重合反応後の重合体溶液の濃度を特に稀釈する必要があるとか。あるいは極めて厳密な最適条件で操作しない限り、得られるオレフィン重合体は微細な粒子となることが確

けられないなどの欠点を有する。また、液中押出法、分散蒸発法などによる場合には、一般に繊維状のオレフィン重合体を生成しやすい。例えば、重合体溶液を先端を絞つたノズルから不活性気圧中に吹き出してフラッショナリーザーする分散蒸発法では、取り扱い容易なオレフィン重合体を得るために操作がむずかしいばかりでなく、生成する析出物は繊維状のオレフィン重合体となりやすい。

本発明者らは、上記のような欠点のない、さらに改良されたオレフィン重合体の分離方法を探索すべく銳意研究を重ねた結果、重合体溶液とガス

気液相流を栓状流と称す)とし、この栓状流を特定の条件に設定した蒸発管に導き、その内で溶媒の蒸発、濃縮を行なつて放出させるときは、球に近い形状で多孔質のオレフィン重合体を得ることができることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は重合体溶液から乾燥、脱グリースおよび取り扱いなどの操作が容易な多孔質のオレフィン重合体を工業的に分離することを目的とするものである。しかし、この目的は、1オレフィン重合体の有機溶媒溶液と、混合温度圧力条件下でガス状の不活性物質とを混合して栓状流を形成させる栓状流形成工程、2上記栓状流を内部の温度が90~275℃になるように保つた蒸発管を該蒸発管内部の温度における該重合体溶液の溶媒の蒸気圧以下の圧力で通過させる蒸発工程、および3この通過した流れを該蒸発管に接続し、かつ、蒸発管の圧力より低い圧力に保つた回収槽中に放出する回収工程よりなる操作によって容易に達成することができる。

本発明方法を詳細に説明するに、本発明方法が適用できるオレフィン重合体としては、1-オレフィン例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ベンゼン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-メチル-1-ベンゼン、4-メチル-1-ヘキセン、5-エチル-1-ヘキセン、6-メチル-1-ヘブテンなどの重合体、またはこれらの共重合体などが挙げられる。また、これらオレフィン重合体を溶解する溶媒としては、上記1-オレフィンを重合、または共重合せしに際して使用される溶媒がすべて使用可能である。例えば、iso-ブタン、n-ベンゼン、iso-ベンゼン、2.2.4-トリメチルベンゼンなどの炭素数が4~12のパラフィン類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどのシクロパラフィン類が使用できる。

本発明方法における重合体溶液は、上記のようなオレフィン重合体が上記のような溶媒に溶解している溶液であるが、このような重合体溶液に本発明を実施するのに障害とならない物質が溶解しているものも包含するものである。例えば、上記溶媒中で上記1-オレフィンの重合または共重合を行ない、この反応生成物をそのまま、あるいは触媒または未反応モノマーまたはその両者の一部乃至全部を除去したもの、あるいはこれからさら

に溶媒の一部を除いたものなどを挙げることができるが、もちろん上記溶媒に上記オレフィン重合体を溶解して調製したものも使用できる。また、本発明方法を適用するこれら重合体溶液中のオレフィン重合体の濃度は、通常3~30重量%が好適であるが、特に好ましいのは4~15重量%である。

また、本発明方法で使用する不活性ガスとしては、上記重合体溶液の溶媒より低沸点の不活性物質で、重合体溶液と混合する際の温度圧力条件下でガス状を保つものが使用できるが、通常、窒素、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気、メタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレンなどが用いられる。

本発明方法の実施の態様を図面に従つて説明するに、図面は本発明方法を実施するに当つて使用する装置の一例を示す略図である。図において、1は重合体溶液導入管、2は気液混合器、3は不活性ガス導入管、4は栓状流形成管、5は栓状流形成管と蒸発管の接合部、6は蒸発管、7は蒸発管の放出端、8は冷却部、9は回収槽、10はガス導出管、11はオレフィン重合体および液体の導出管である。

本発明方法の第1の工程である栓状流形成工程は、重合体溶液導入管1および不活性ガス導入管3からそれ重合体溶液および不活性ガスを気液混合器2に圧入して不活性ガスの気泡を生ぜしめ、これを栓状流形成管4に導入して栓状流を形成させる。

気液混合器2の形としては特に制限はなく、各種のものが使用可能であるが、重合体溶液中に栓状流形成管4の管径と同程度の大きさの気泡を形成できるものが望ましく、例えば、下方に不活性ガス吹込み孔を有し、側面に重合体導入口を設けた円筒状の気液混合器などが好適に使用できる。

また、この気液混合器2は必ずしも便宜上栓状流形成管4と別に設けたが、必ずしも別に設置する必要はなく、栓状流形成管4の導入側の一部を加工して気液混合器を形成させることも可能である。

しかして、この気液混合器2に導入する重合体溶液の量は、後続する蒸発工程の条件、重合体溶液の溶媒の種類、オレフィン重合体の濃度、気液混合器2および栓状流形成管4の大きさなどによ

つて大幅に異なるが、液線速度で3~200cm/sec程度、好ましくは10~100cm/secの範囲から選ぶのがよい。あまりに小さい液線速度では、後続する蒸発工程において過剰濃縮が起つて蒸発管6の閉塞を招くおそれがある。逆にあまりに大きい液線速度では、蒸発管6からの熱供給が見合わなくなつて、蒸発を充分に行なうことができなくなる。

また、この気液混合器2に吹き込む不活性ガスの量は特に制限はないが、分断効果を充分に達成させ、かつ、適当な粒径の固体を生成させるためには、気液混合を行なう温度圧力条件下で重合体溶液に対し、通常0.2~8.0倍容量、特に0.3~2.0倍容量の範囲内から選ぶのが望ましい。

しかし、本発明方法においては、不活性ガスの量は得られるオレフィン重合体の粒子の大きさを決める要因の一つであり、不活性ガスの量が少ないと得られるオレフィン重合体の粒径は大きくなり、逆に不活性ガスの量が多いとオレフィン重合体の粒径は小さくなる。従つて、本発明方法においては、不活性ガスの量を上記範囲内で調節することによつて、得られるオレフィン重合体の粒径を蒸発管6の内径の0.3~2倍程度の範囲に自由に制御することができる。

かくして、気流混合した重合体溶液と不活性ガスとの気液混相流は、次いで栓状流形成管4に導いて栓状流を形成させる。栓状流形成管4の長さは栓状流を充分形成させるために20cm以上であることが望ましいが、400cm以上延長することは特に利益がない。

通常は50~200cmの範囲から選ぶのがよい。また、その内径は5~7.5mm程度、特に8~20mmのものが通常使用される。また、栓状流形成管4は通常、上記気流混相流が下方より上向に向つて流れるように上向きに設置する。この場合上向きの角度は垂直に設置するか、または垂直より10度程度までの傾斜を持たせることが望ましい。

上記のような栓状流形成管4に上記気液混相流を導入するときは、不活性ガスの吹き込み量に応じた大きさの液相および気相部分からなるほぼ均等に分割された重合体溶液の栓状流が形成されるが、この栓状流形成管4内の圧力は、該重合体溶液の溶媒の蒸発が起りにくく条件に保つのが望ましい。栓状流形成時に溶媒の蒸発が激しく起る

と、希望するような栓状流を得ることが困難となり。得られるオレフィン重合体の形状、性質に悪影響を及ぼすようになる。このため本発明方法においては、通常、栓状流形成管4と蒸発管6との接合部5附近にオリフィスまたは絞りを設けて、栓状流形成管4内の圧力を保つなどの手段をとることが有利である。このオリフィスまたは絞りの内径は、操作温度、供給する重合体溶液の量、その溶媒の種類および不活性ガスの量などによつて異なるが、通常、栓状流形成管4の内径の0.1~0.4倍程度がよい、あまりに小さい内径の場合は流れの抵抗が大きくなると共に、不活性ガスが小さい泡を形成するようになつて栓状流を破壊するようになる。またあまりに大きい内径の場合は、

15 充分な圧力保持効果が得られにくい。

本発明方法の第1工程である上記のような栓状流形成を行なう際にしての温度は、後続する蒸発工程において、蒸発管6からの熱の供給を容易にし、円滑な操作を行なうために、蒸発管内の温度20附近の所定の温度に保持するのがよく、通常100~260℃、好ましくは150~240℃程度に保つのがよい。しかし、この温度保持は、重合体溶液を予熱するとか、不活性ガスを予熱するとか、気液混合器2または栓状流形成管4を外部加熱するなどの手段、およびそれらの適宜な組合せによって行なうことができる。

本発明方法の第2工程である蒸発工程は、上記のようにして形成された栓状流を、内部を適切な温度、圧力条件に保つた蒸発管6中に導入して、

30 重合体溶液中の溶媒を蒸発させる。

蒸発管6は通常前記栓状流形成管4と同様の内径すなわち内径が5~7.5mm、好ましくは8~20mmのものが通常使用される。あまりに小さい内径のものは重合体溶液の流れの抵抗が大きく、閉塞を起し、やすいので操作がむずかしくなり、逆にあまりに大きい内径のものは伝熱が悪く蒸発が充分に行なえないので好ましくない。また、蒸発管6の長さは約30cm以上が使用できるが、通常30cm~20mの間から選ぶのがよい。

40 例えば、内径10mmの場合には30cm~10m、内径20mmの場合には50cm~20m程度を用いるのがよい。また、この蒸発管6の流入側は、栓状流形成管4から流入する栓状流を乱さないために、流入端から数十cm程度を直角とすることが望

7

ましい。しかし以後の部分についてはゆるやかな曲折部が存在しても大きな障害をきたすことはない。

本発明方法における上記蒸発管6内の温度は、蒸発管の内径、長さ、重合体溶液の濃度、溶媒の種類、流速などによつて、適切な温度を選択すればよいが、本発明を有効に遂行するためには、

90～275℃の範囲から選ぶことが必要である。また、特に好ましい温度範囲は130～210℃である。この温度があまり低過ぎると、溶媒の蒸

10 発が充分起ららず、良好な状態のオレフィン重合体が得られなくなるおそれがある。逆にこの温度があまり高過ぎると、過度の蒸発のために蒸発管6の閉塞などの好ましくない現象を起し易くなる。また、蒸発管6内の圧力は、常に上記蒸発管内の

温度条件下で重合体溶液の溶媒の蒸気圧以下に保つ必要がある。この圧力の調節は、例えば、該蒸

15 発管6の放出端7が開口する回収槽9の圧力を調節することによつて容易に行なうことができる。通常シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ト

20 リメチルベンタンなどのような沸点が60～100℃程度の溶媒を使用する場合は、回収槽の圧力を常圧附近に保つのが好適である。

本発明方法の第3工程である回収工程は、上記のようにして蒸発管6に栓状流を通すごとによつて蒸発濃縮を行い、この濃縮された流れを蒸発管の放出端7から回収槽9中に放出させる。この放

25 出端の内径は少なくとも蒸発管6の内径と同等ないし、それより大きいことが望ましい。この放出端が狭小であると、得られるオレフィン重合体は纖維状となりやすく、場合によつては閉塞の原因となるので好ましくない。また、回収槽9は不活性ガス、オレフィン重合体および溶媒の導出口を有し、圧力の調節を容易に行なうことができるもの

であれば、各種のものを使用することができる。また、放出端7から放出したオレフィン重合体は、そのまま捕集しようとすると相互に融着するおそれがあるので、通常、冷却部8で冷却する。この冷却部としてはジャケット付きの管あるいは水または溶媒などのスプレーなどが適用できる。この

30 ようにして冷却した放出物を回収槽9に導き、不活性ガスおよび溶媒蒸気をガス導出管10より抜き出す。一方、オレフィン重合体および液状の溶媒（およびスプレーに使用した水など）は導出管

8

11より抜き出し、必要に応じて濾過などの手段によりオレフィン重合体を分離取得する。

このようにして得たオレフィン重合体は、その大部分が蒸発管の内径の0.3～2倍程度の径を有する球に近い粒を形成しており、多孔質であつて乾燥、脱グリースなどの操作が微粉状のものに比べて極めて容易であり、外形が球状で適當な大きさのために纖維状のものに比して取り扱いが容易である。

10 以上詳細に説明したように、本発明は簡単な装置を用いて容易な操作により、重合体溶液から乾燥、脱グリースおよび輸送その他取り扱いが容易な球状に近い多孔性の粒状オレフィン重合体を分離取得できるので、工業的に極めて有利な方法である。

15 以下、実施例によつて本発明方法の実施の態様をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

図面に示す装置を用いてポリエチレンの分離を行なつた。7.0ℓのバルブ付きオートクレーブに、平均分子量5.7万のポリエチレン8部およびシクロヘキサン92部を仕込み、密閉して200℃まで昇温してポリエチレンを溶解した。温度をこのままに保ち、重合体溶液を自圧によつてバルブおよび重合体溶液導入管1を通して線速度3.80cm/sec.で気液混合器2に導入し、一方、225℃に予熱した窒素ガスを不活性ガス導入管3を通して線速度3.1.5cm/secで該気液混合器2に吹き込んだ。この気液混合器2としては、内径3.0mm、長さ5cmの円筒状で、その下方中央に内径1.0mmの窒素ガス吹込口を挿入し、円筒の側面に内径1.0mmの重合体溶液導入口を設けたものを使用し

35 た。この気液混合器2で混合した重合体溶液と窒素ガスとの混合流は、栓状流形成管4を通して蒸発管6に導入した。栓状流形成管4は内径1.0mm、長さ1mの直管で気液混合器の上に垂直に設置し、内温を177～190℃に保つた。この栓状流形成管の上端5には内径3mmのオリフィスを設け、

40 次いでその上に蒸発管6を連結した。蒸発管6は内径1.0mm、全長4.9mで、オリフィスから、1.7mを垂直とし、半径20cmの曲折を経て水平に1.3m、さらに半径20cmの曲折を経て垂直に

1.3 m下降させたものを使用した。この蒸発管の放出端7は開口部の内径を3.0 mmとした。放出端7から放出させたポリエチレン、シクロヘキサンおよび窒素ガスは、その温度が50℃となるように冷却部8で水をスプレーして回収槽9に導き、窒素ガスを分離し、通過によりポリエチレンをシクロヘキサンおよび水から分離取得した。

なお、本例を実施した際の各部の圧力は、オートクレーブ内が1.4.0～0.4.5 kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧以下同じ）、窒素ガス吹込圧1.5.0～1.5.3 kg/cm<sup>2</sup>、栓状流形成管4下部1.3.5～1.3.8 kg/cm<sup>2</sup>、蒸発管6流入端6.2～8.3 kg/cm<sup>2</sup>、河流入端より1.9 mの点6.0～7.2 kg/cm<sup>2</sup>、同3.6 mの点0.7～1.3 kg/cm<sup>2</sup>であり、回収槽9は大気圧附近に保つた。

このようにして得られたポリエチレンは、1.0～2.0 mmの径を有する球に近い形状で多孔質のものであつた。

なお、比較のため本例と同一装置を用い、窒素ガスの吹き込みを行なわない以外は全く同様に操作を行なつたところ、得られたポリエチレンはその9.0%以上が5～1.0 mmの径で長さ2.0～3.0 mm程度の細長い形状を呈し、輸送その他の取り扱い上不利なものであつた。

#### 実施例 2

実施例1と同じ装置を用い、窒素ガスの線速度を6.8.0 cm/secとした以外は全く同様に操作を行なつたところ、得られたポリエチレンは5～1.5 mmの径を有する球に近い形状で多孔質のものであつた。このように不活性ガスの線速度を増大すると、得られるオレフィン重合体の粒径を小さくすることができる。

#### 実施例 3

実施例1と同じ装置を用い、平均分子量5.5万のポリエチレン1部をシクロヘキサン9部に196～202℃の温度で溶解し、この溶液および窒素ガスをそれぞれ6.3.0 cm/sec、および3.0.4 cm/secの線速度で気液混合器に導入し、193～198℃に保つた栓状流形成管を通して150～170℃に保つた蒸発管に導き、以後実施例1と同様に操作を行なつたところ、5～1.5 mmの径を有する球状に近い多孔性のポリエチレンが安定して得られた。

なお、比較のため本例と同一装置を用い、窒素

ガスの吹き込みを行なわない以外は全く同様に操作を行なつたところ、得られたポリエチレンはその6.0%以上が5～1.0 mmの径で長さ2.0～3.0 mm程度の細長い形状を呈し、球状のポリエチレンは3.0%程度しか得られなかつた。

#### 実施例 4

7.0 lのバルブ付きオートクレーブに、平均分子量5.5万のポリエチレン1部およびシクロヘキサン9部を仕込み、密閉して200℃まで昇温してポリエチレンを溶解した。この重合体溶液および不活性ガスとして225℃に予熱したエチレンを、それぞれ3.6.0～4.5.0 cm/sec、および2.7 cm/secの線速度で気液混合器に導入した。この気液混合器としては、内径4.0 mm、長さ6 cmの円筒状で、その下方中央に内径1.0 mmの不活性ガス吹込孔を挿入し、円筒の側面に内径1.0 mmの重合体溶液導入口を設けたものを使用した。この気液混合器で混合した重合体溶液とエチレンの混合流は、栓状流形成管を通して蒸発管に導入した。栓状流形成管は内径1.0 mm、長さ2.1 mの直管で気液混合器の上に垂直に設置し、内温を190℃に保つた。この栓状流形成管の上端には内径2 mmのオリフィスを設け、次いでその上に蒸発管を連結した。蒸発管は内径1.0 mm、全長8 mで、オリフィスから2 mを垂直とし、半径2.0 cmの曲折を経て水平に4 m、さらに半径2.0 cmの曲折を経て垂直に1.4 m下降させたものを使用した。放出端から放出させたポリエチレン、シクロヘキサンおよびエチレンは、水ジャケットをそなえた内径1.0 cm、長さ5.0 cmの冷却帯を通過させて50℃まで冷却して大気圧付近の圧力に保つた回収槽に導き、エチレンを分離した後通過によりポリエチレンをシクロヘキサンから分離取得した。

このようにして得られたポリエチレンは、1.0～2.0 mmの径を有する球に近い形状の多孔質のものであつた。

#### 実施例 5

実施例4と同じ装置を用い、180℃で8重掛%のポリエチレンのシクロヘキサン溶液を調製した。重合体溶液および窒素ガスをそれぞれ4.5.0 cm/secおよび4.2～5.8 cm/secの線速度で気液混合器に導入し、180℃に保つた栓状流形成管を通して、160～180℃に保つた蒸発管に導き、以後実施例4に準じて操作を行なつた。

11

このようにして得られたポリエチレンは5～15mmの径を有する球に近い形状の多孔質のものであつた。

## 特許請求の範囲

1 オレフィン重合体の有機溶媒溶液と、混合温度圧力条件下でガス状の不活性物質とを混合して栓状流を形成させる栓状流形成工程、2 上記栓状流を内部の温度が90～275℃になるように保つた蒸発管中を、該蒸発管内部の温度における該

12

重合体溶液の溶媒の蒸気圧以下の圧力で通過させる蒸発工程。および3この通過した流れを該蒸発管に接続し、かつ、蒸発管の圧力より低い圧力に保つた回収槽中に放出する回収工程よりなるオレ

5 フィン重合体の分離方法。

## 引用文献

特 公 昭40-9852

